

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-316104

(43)Date of publication of application : 13.11.2001

(51)Int.Cl. C01B 31/02
B01J 20/20
B01J 20/30
C01B 3/00
C01B 31/04
H01M 4/02
H01M 4/24
H01M 4/38
H01M 8/04
H01M 10/30
H01M 12/08

(21)Application number : 2000-130722

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 28.04.2000

(72)Inventor : YAMADA ATSUO
SHIRAISHI SEIJI
KAJIURA HISASHI
NEGISHI EISUKE
ATA MASAFUMI

(54) CARBON MATERIAL FOR HYDROGEN OCCLUSION AND ITS MANUFACTURING METHOD, HYDROGEN OCCLUDING CARBON MATERIAL AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND CELL USING HYDROGEN OCCLUDING CARBON MATERIAL AND FUEL CELL USING HYDROGEN OCCLUDING CARBON MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon material and its manufacturing method, which efficiently occludes hydrogen, is light in weight, repeatedly used and safe, and does not cause a problem in resource and environment, a hydrogen occluding carbon material and its manufacturing method, and a cell and a fuel cell, both of which use the hydrogen occluding carbon material.

SOLUTION: The carbon material for hydrogen occlusion is manufactured by orientating crystal axis of a high anisotropy carbon material, the hydrogen occluding carbon material manufactured by occluding hydrogen in the obtained carbon material, and the cell and the fuel cell manufactured by using the obtained hydrogen occluding carbon material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-316104

(P2001-316104A)

(43) 公開日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 0
B 0 1 J 20/20		B 0 1 J 20/20	B 4 G 0 4 6
20/30		20/30	4 G 0 6 6
C 0 1 B 3/00		C 0 1 B 3/00	B 5 H 0 2 7
31/04	1 0 1	31/04	1 0 1 Z 5 H 0 2 8
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-130722(P2000-130722)

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 山田 淳夫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 白石 誠司

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100078031

弁理士 大石 皓一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵用炭素質材料およびその製造方法、水素吸蔵炭素質材料およびその製造方法、水素吸蔵炭素質材料を用いた電池ならびに水素吸蔵炭素質材料を用いた燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 水素を効率的に吸蔵させることができ、軽量で、繰り返し使用することができ、安全で、資源的、環境的な問題を生じさせる虞のない水素吸蔵用炭素質材料およびその製造方法、水素吸蔵炭素質材料およびその製造方法、水素吸蔵炭素質材料を用いた電池ならびに水素吸蔵炭素質材料を用いた燃料電池を提供する。

【解決手段】 異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させた水素吸蔵用炭素質材料、こうして得られた水素吸蔵用炭素質材料に水素を吸蔵させた水素吸蔵炭素質材料、こうして得られた水素吸蔵炭素質材料を用いた電池および燃料電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させたことを特徴とする水素吸蔵用炭素質材料。

【請求項2】 前記異方性の高い炭素質材料の前記結晶軸を一次元に配向させたことを特徴とする請求項1に記載の水素吸蔵用炭素質材料。

【請求項3】 前記異方性の高い炭素質材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーおよびグラファイトよりなる群から選ばれる炭素質材料によって形成されたことを特徴とする請求項1または2に記載の水素吸蔵用炭素質材料。

【請求項4】 異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させることを特徴とする水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

【請求項5】 前記異方性の高い炭素質材料の前記結晶軸を一次元に配向させることを特徴とする請求項4に記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

【請求項6】 前記異方性の高い炭素質材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーおよびグラファイトよりなる群から選ばれる炭素質材料によって形成されたことを特徴とする請求項4または5に記載の水素吸蔵用炭素質材料の製造方法。

【請求項7】 異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させ、配向させた前記結晶軸の方向に水素ガスを供給して、水素を吸蔵させたことを特徴とする水素吸蔵炭素質材料。

【請求項8】 前記異方性の高い炭素質材料の前記結晶軸を一次元に配向させたことを特徴とする請求項7に記載の水素吸蔵炭素質材料。

【請求項9】 前記異方性の高い炭素質材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーおよびグラファイトよりなる群から選ばれる炭素質材料によって形成されたことを特徴とする請求項7または8に記載の水素吸蔵炭素質材料。

【請求項10】 異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させ、配向させた前記結晶軸の方向に水素ガスを供給して、水素を吸蔵させることを特徴とする水素吸蔵炭素質材料の製造方法。

【請求項11】 前記異方性の高い炭素質材料の前記結晶軸を一次元に配向させることを特徴とする請求項10に記載の水素吸蔵炭素質材料の製造方法。

【請求項12】 前記異方性の高い炭素質材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーおよびグラファイトよりなる群から選ばれる炭素質材料によって形成されたことを特徴とする請求項10または11に記載の水素吸蔵炭素質材料の製造方法。

【請求項13】 負極と、正極と、これらの間に介在する電解質とを有し、前記負極および／または前記正極が、異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させ、配向させた前記結晶軸の方向に水素ガスを供給して、水素を

吸蔵させた水素吸蔵炭素質材料を含んだことを特徴とする電池。

【請求項14】 前記異方性の高い炭素質材料の前記結晶軸を一次元に配向させたことを特徴とする請求項13に記載の電池。

【請求項15】 前記異方性の高い炭素質材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーおよびグラファイトよりなる群から選ばれる炭素質材料によって形成されたことを特徴とする請求項13または14に記載の電池。

【請求項16】 負極と、プロトン伝導体と、正極との積層構造を有し、さらに、異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させ、配向させた前記結晶軸の方向に水素ガスを供給して、水素を吸蔵させた水素吸蔵炭素質材料を含み、水素を放出して、前記負極に供給するように構成された水素供給部を備えたことを特徴とする燃料電池。

【請求項17】 前記異方性の高い炭素質材料の前記結晶軸を一次元に配向させたことを特徴とする請求項16に記載の燃料電池。

【請求項18】 前記異方性の高い炭素質材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーおよびグラファイトよりなる群から選ばれる炭素質材料によって形成されたことを特徴とする請求項16または17に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵用炭素質材料およびその製造方法、水素吸蔵炭素質材料およびその製造方法、水素吸蔵炭素質材料を用いた電池ならびに水素吸蔵炭素質材料を用いた燃料電池に関するものであり、さらに詳細には、大量の水素を、効率的に吸蔵させることができ、軽量で、繰り返し使用することができ、安全で、資源的、環境的な問題を生じさせる虞のない水素吸蔵用炭素質材料およびその製造方法、水素吸蔵炭素質材料およびその製造方法、水素吸蔵炭素質材料を用いた電池ならびに水素吸蔵炭素質材料を用いた燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】産業革命以後、自動車などのエネルギー源としてはもちろん、電力製造などのエネルギー源として、ガソリン、軽油などの化石燃料が広く用いられてきた。この化石燃料の利用によって、人類は飛躍的な生活水準の向上や産業の発展などの利益を享受することができたが、その反面、地球は深刻な環境破壊の脅威にさらされ、さらに、化石燃料の枯渇の虞が生じてその長期的な安定供給に疑問が投げかけられる事態となりつつある。

【0003】そこで、水素は、水に含まれ、地球上に無尽蔵に存在している上、物質量あたりに含まれる化学エネルギー量が大きく、また、エネルギー源として使用す

るときに、有害物質や地球温暖化ガスなどを放出しないなどの理由から、化石燃料に代わるクリーンで、かつ、無尽蔵なエネルギー源として、近年、大きな注目を集めるようになっていく。

【0004】ことに、近年は、水素エネルギーから電気エネルギーを取り出すことができる燃料電池の研究開発が盛んにおこなわれており、大規模発電から、オンサイトな自家発電、さらには、自動車用電源としての応用が期待されている。

【0005】しかしながら、水素は、常温常圧において、気体状態にあるため、液体や固体と比べて、取り扱いが難しく、ことに、液体や固体と比べて、気体の密度は非常に小さいため、体積あたりの化学エネルギーが小さく、また、貯蔵や運搬が困難であるという問題がある。さらに、気体であるため、水素は漏洩しやすく、漏洩すると、爆発の危険があるという問題もあり、水素エネルギーの活用上、大きな障害となっていた。

【0006】したがって、水素エネルギーを用いたエネルギーシステムの実用化に向けて、気体状態にある水素を、効率的かつ安全に、小体積内に貯蔵する技術の開発が進められており、高压ガスとして貯蔵する方法、液化水素として貯蔵する方法、水素吸蔵材料を用いる方法などが提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高压ガスとして貯蔵する方法にあつては、貯蔵容器として、ボンベのような非常に強固な金属製の耐圧容器を用いる必要があるため、容器自体がきわめて重くなり、また、高压ガスの密度も、通常 12 mg/cc 程度であつて、水素の貯蔵密度が非常に小さく、貯蔵効率が低いという問題があるだけでなく、高压であるため、安全面にも問題を有していた。

【0008】これに対して、液化水素として貯蔵する方法においては、水素の貯蔵密度は、通常 70 mg/cc 程度であつて、水素の貯蔵密度はかなり大きい、水素を液化するため、水素を -250°C 以下に冷却することが必要になり、冷却装置などの付加的な装置が要求され、システムが複雑になるだけでなく、冷却のためのエネルギーが必要になるという問題があつた。

【0009】一方、水素吸蔵材料の中では、水素吸蔵合金が最も有効な材料とされ、たとえば、ランタンニッケル系、バナジウム系、マグネシウム系の水素吸蔵合金が知られているが、これらの水素吸蔵合金の実用的な水素貯蔵密度は、通常 100 mg/cc 前後であり、他の物質中に、水素を貯蔵するにもかかわらず、液体水素の密度以上で、従来の水素貯蔵方法の中では、最も効率的である。しかも、水素吸蔵合金を用いる場合には、室温レベルの温度で、水素吸蔵合金へ水素を吸蔵させ、水素吸蔵合金から水素を放出させることができ、さらには、水素分圧との平衡で、水素の吸蔵状態が制御されるため、

高压ガスや液体水素に比して、取り扱いが容易であるという利点もある。

【0010】しかしながら、水素吸蔵合金は、構成材料が金属合金であるため重く、単位重量あたりの水素吸蔵量は 20 mg/g 程度にとどまり、十分とは言えず、また、水素吸蔵合金は、水素ガスの吸蔵、放出の繰り返しによって、徐々に、構造が破壊され、性能が劣化するという問題があり、さらに、合金の組成によっては、資源的な問題や、環境的な問題も生じる虞がある。

【0011】そこで、従来の水素の貯蔵方法のかかる問題を解決するため、近年、水素吸蔵材料として、炭素材料に注目が集まっており、種々の角度からの研究がなされている。

【0012】たとえば、特開平5-270801号公報は、フラーレン類に、水素を付加反応させ、水素を吸蔵させる方法を提案している。しかしながら、この方法にあつては、炭素原子と水素原子の間に、共有結合的な化学結合が形成されてしまうため、吸蔵というよりは、水素付加と呼ぶべきもので、化学結合によって、付加することのできる水素量の上限は、基本的に、炭素原子の不飽和結合数に限定されるので、水素の吸蔵量には限界があつた。

【0013】また、特開平10-72291号公報は、フラーレン類を水素吸蔵材料として用い、フラーレン類の表面を、真空蒸着やスパッタリングによって、白金などの触媒金属で覆い、水素を吸蔵させる技術を提案している。しかしながら、白金を触媒金属として用いて、フラーレン類の表面を覆うためには、多くの白金を使用する必要があり、コストが高くなるだけでなく、資源的にも問題があつた。

【0014】また、炭素質材料の中でも、カーボンナノチューブやグラファイトなどの異方性の高い炭素質材料が、水素吸蔵材料として、注目を集めているが、これらの炭素質材料に、水素を吸蔵させる場合には、水素吸蔵合金に水素を吸蔵させる場合に比して、吸蔵に多大な時間を要し、効率的ではなく、実用上、大きな問題があつた。

【0015】このように、従来、知られている水素の貯蔵方法は、水素エネルギーを活用する上で、実用的なものとはいえず、とくに、自動車、船舶、一般家庭用電源、各種小型電気機器などのエネルギー源として、水素エネルギーを用いる場合や、大量の水素を運搬する必要がある場合には、従来の水素の貯蔵方法は、実用性を有していなかった。

【0016】したがって、本発明は、水素を効率的に吸蔵させることができ、軽量で、繰り返し使用することができ、安全で、資源的、環境的な問題を生じさせる虞のない水素吸蔵用炭素質材料およびその製造方法、水素吸蔵炭素質材料およびその製造方法、水素吸蔵炭素質材料を用いた電池ならびに水素吸蔵炭素質材料を用いた燃料

電池を提供することを目的とするものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者は、本発明のかかる目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させることによって、より短時間に、水素を、異方性の高い炭素質材料に吸蔵させることが可能になることを見出し、異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させた水素吸蔵用炭素質材料によって、本発明の前記目的を達成した。

【0018】本発明によれば、単に、異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させることによって、水素吸蔵速度が高く、水素吸蔵能力が向上した水素吸蔵用炭素質材料を生成することができるから、水素を効率的に吸蔵させることができ、軽量で、繰り返し使用することができ、安全で、資源的、環境的な問題を生じさせる虞のない水素吸蔵用炭素質材料を得ることが可能になる。

【0019】本発明の前記目的はまた、異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させることを特徴とする水素吸蔵用炭素質材料の製造方法によって達成される。

【0020】本発明の前記目的はまた、異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させ、配向させた前記結晶軸の方向に水素ガスを供給して、水素を吸蔵させた水素吸蔵炭素質材料によって達成される。

【0021】本発明によれば、単に、異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させ、配向させた結晶軸の方向に水素ガスを供給して、水素を吸蔵させることによって、効率的に、水素が吸蔵された水素吸蔵炭素質材料を生成することができるから、水素を効率的に吸蔵させることができ、軽量で、繰り返し使用することが可能で、安全で、資源的、環境的な問題を生じさせる虞のない水素吸蔵炭素質材料を得ることが可能になる。

【0022】本発明の前記目的はまた、異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させ、配向させた前記結晶軸の方向に水素ガスを供給して、水素を吸蔵させることを特徴とする水素吸蔵炭素質材料の製造方法によって達成される。

【0023】本発明の前記目的はまた、負極と、正極と、これらの間に介在する電解質とを有し、前記負極および／または前記正極が、異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させ、配向させた前記結晶軸の方向に水素ガスを供給して、水素を吸蔵させた水素吸蔵炭素質材料を含んだ電池によって達成される。

【0024】本発明によれば、電解質に水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液を用いたアルカリ蓄電池の場合は、充電時には、正極からアルカリ水溶液を介して、負極へプロトンが移動して、そこで吸蔵され、放電時には、負極側からアルカリ水溶液を介して、正極側へプロトンを移動させることができ、また、電解質にパーフルオロスルホン酸高分子電解質膜などを使用した水素-空気電池においては、充電または吸蔵処理によって、

水素極にあらかじめ吸蔵されたプロトンが、放電時に、高分子電解質膜を介して空気極に供給される。したがって、本発明によれば、安定して電力を取り出すことのできる電池を提供することが可能になる。

【0025】本発明の前記目的はまた、負極と、プロトン伝導体と、正極との積層構造を有し、さらに、異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させ、配向させた前記結晶軸の方向に水素ガスを供給して、水素を吸蔵させた水素吸蔵炭素質材料を含み、水素を放出して、前記負極に供給するように構成された水素供給部を備えた燃料電池によって達成される。

【0026】本発明によれば、負極と、プロトン伝導体と、正極との積層構造を有し、さらに、異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させ、配向させた前記結晶軸の方向に水素ガスを供給して、水素を吸蔵させた水素吸蔵炭素質材料を含み、水素を放出して、負極に供給するように構成された水素供給部を備えているから、水素供給部から放出された水素が、負極における触媒作用により、プロトンを生成し、生成されたプロトンが、プロトン伝導体によって生成されたプロトンとともに、正極に移動し、酸素と化合して、水を生成しつつ、起電力を発生する。したがって、本発明によれば、水素供給部を設けない場合に比べ、効率良く、水素を供給することができ、かつ、プロトンの伝導率が高い燃料電池を提供することが可能となる。

【0027】本発明において、吸蔵させる水素とは、水素分子、水素原子のみならず、水素の原子核であるプロトンを含んでいる。

【0028】本発明の好ましい実施態様においては、異方性の高い炭素質材料の結晶軸が一次元に配向される。

【0029】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記異方性の高い炭素質材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーおよびグラファイトよりなる群から選ばれる炭素質材料より形成されている。

【0030】本発明のさらに好ましい実施態様においては、炭素質材料は、その表面に、水素分子を水素原子に、あるいは、さらにプロトンと電子に分離させる機能を有する金属または金属の合金の微粒子を有している。金属または合金の微粒子の平均サイズは1ミクロン以下であることが望ましく、金属としては、鉄、希土類元素、ニッケル、コバルト、パラジウム、ロジウム、白金、またはこれらの金属の1または2以上の合金よりなる群から選ばれる金属または合金が好ましく使用される。

【0031】カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラファイトなどの炭素質材料をアーク放電法によって生成する場合には、アーク放電に先立って、金属またはその合金を、グラファイトのロッドに混入させることが好ましく、アーク放電の際に、かかる金属またはその合金を存在させることによって、これらの金属ま

たはその合金の触媒的作用によって、炭素質材料の収率が高まり、曲率を有する水素吸蔵用炭素質材料の生成を促進させることができる。なお、これらの金属またはその合金は、レーザーアブレーション法によって、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラファイトなどの炭素質材料を生成する際、触媒的作用を果たすことが知られており、その方法により生成したカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラファイトなどの炭素質材料を収集し、それを水素吸蔵用炭素質材料に添加混合して、水素吸蔵用炭素質材料の表面が、これらの金属またはその合金を有するようにしてもよい。

【0032】本発明のさらに好ましい実施態様においては、これらの金属または合金を含有する炭素質材料、あるいは、これらの金属または合金を含有しない炭素質材料の少なくとも表面に対し、水素分子を水素原子へ、さらには、プロトンと電子へと分離することのできる触媒能を有する金属微粒子が10重量%以下、担持されている。そのような触媒能を有する好ましい金属としては、たとえば、白金または白金合金などを挙げることができ、炭素質材料の表面に、これらの金属を担持させるには、スパッタ、真空蒸着、化学的手法、混合などの公知の手法を用いることができる。

【0033】また、白金微粒子または白金合金微粒子を炭素質材料に担持させる場合には、白金錯体を含む溶液を用いる化学的担持法、あるいは、白金を含む電極を用いるアーク放電法の手法を適用することができる。化学的担持法においては、たとえば、塩化白金酸水溶液を亜硫酸水素ナトリウムや過酸化水素で処理し、次いで、この溶液に、炭素質材料を加えて、攪拌することによって、白金微粒子または白金合金微粒子を炭素質材料に担持させることができる。他方、アーク放電法においては、アーク放電の電極部に、白金や白金合金を部分的に組み込んでおき、それをアーク放電させることによって蒸発させ、チャンバー内に収納した炭素質材料上に付着させることができる。

【0034】このような金属や合金を担持させることにより、それを担持させない場合に比べ、水素吸蔵能をより高めることができ、さらに、電子供与体であるフッ素やアンモニアなどのアミン系分子を炭素質材料と混合し、あるいは、結合させることによって、電荷分離がより能率的に生じることが判明している。

【0035】このように、上述の金属や合金を担持させた強い電子受容体である水素吸蔵用炭素質材料に、陽子と電子とからなる水素を供与することによって、水素が陽子の形態で、吸蔵され、そのため、占有体積が大幅に小さくなり、従来の水素原子の化学吸着による貯蔵に比して、大量の水素を水素吸蔵用炭素質材料中に貯蔵することが可能となる。すなわち、水素を、原子の状態から、電子と陽子に分離させて、水素吸蔵用炭素質材料中に効率的に電子を貯蔵することにより、水素を、最終的

には、陽子の状態で、高密度にかつ大量に貯蔵することができる。したがって、水素吸蔵用炭素質材料の表面に、上述の金属や合金を担持させた場合は、水素をより効率的にかつより大量に吸蔵することができ、軽量で運搬が容易であり、構造破壊を伴わずに、室温レベルでの反復使用が可能で、取扱上も安全である。さらに、白金などの金属触媒の使用量が削減でき、出発原料であるフラーレンなどの炭素質材料も低コストで容易に製造することができ、資源調達の面で問題がない上に、使用時に環境破壊などの問題を起こすことがないという優れた実用性を発揮することが可能になる。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、添付図面に基づいて、本発明にかかる好ましい実施態様につき、詳細に説明を加える。

【0037】図1は、本発明の好ましい実施態様にかかる燃料電池の概略的構成を示す図面である。

【0038】図1に示されるように、本実施態様にかかる燃料電池は、互いに対向するように配置された正極（酸素極）1と、負極2（燃料極または水素極）とを備えている。正極1は正極リード3を有するとともに、触媒5が分散または密着されており、負極2も同様に、負極リード6を有するとともに、触媒7が分散または密着されている。正極1と負極2の間には、プロトン伝導体部8が挟着されている。水素供給源10から、導入口11を介して、燃料である水素12が、負極2側の流路13に供給されて、排出口14から排出され、正極1側では、空気15が導入口16から、流路17に供給され、排出口18から、排出されるように構成されている。

【0039】導入口11から流路13に供給された燃料である水素12が流路13を通過する間に、プロトンが発生し、発生したプロトンは、プロトン伝導体部8で発生したプロトンとともに、正極1側へ移動する。その結果、導入口16から流路17に供給されて、排出口18へ向かう空気15中の酸素と反応し、これによって、所望の起電力が取り出される。

【0040】本実施態様においては、水素供給源10に、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラファイトなどの異方性の高い炭素質材料の結晶軸を配向させた後、100気圧の水素圧力で、水素を吸蔵させて得た水素吸蔵炭素質材料が用いられている。

【0041】本実施態様にかかる燃料電池は、プロトン伝導部8において、プロトンが解離しつつ、負極2側から供給されるプロトンが正極1側へ移動するので、プロトンの伝導率が高いという特長がある。したがって、従来、プロトンの伝導のために必要とされた加湿装置などは不要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることが可能になる。

【0042】

【実施例】以下において、本発明の効果を、一層明ら

にするため、実施例および比較例を掲げる。

【0043】実施例1

合成容器内を、ヘリウム雰囲気とし、圧力を 1.33×10^4 パスカルに保持し、直流電源を用いて、30分間にわたって、一対の炭素電極間に、アーク放電を発生させ、放電終了後、合成容器内の炭素ススおよび陰極に堆積成長した炭素質材料を回収した。

【0044】回収した炭素ススおよび炭素質材料を乳鉢ですりつぶした後、硫酸中で、超音波拡散させた。

【0045】さらに、過マンガン酸カリウムを加えた後、加熱処理をし、アモルファスカーボンを酸化させて、除去して、試料#1を得た。

【0046】走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、試料#1を観察した結果、試料#1が、カーボンナノチューブであることが確認された。

【0047】こうして得られた試料#1に、1トン/平方センチメートルの一軸性の圧力を加え、二次元方向に配向して、試料#2を得た。他方、試料#1に、0.2トン/平方センチメートルの圧力下で、ローリング処理を施した後、1トン/平方センチメートルの一軸性の圧力を加え、一次元的にのみ配向した試料#3を得た。得られた試料#1、#2および#3を、一方向にのみガス経路が形成されたラミネートカートリッジ内に密封し、ラミネートカートリッジを、100気圧の水素ガスを含む容器中に入れて、経時的に、容器内の水素ガス圧力変化を検出し、水素の吸蔵量を算出した。

【0048】その結果は、図2に示されている。

【0049】図2に示されるように、6時間以上を経過した後の水素吸蔵量は、1200ccで、試料#1、#2および#3の間で、有意差は認められなかったが、平衡に達するまでの時間は、結晶軸を一次元に配向した試料#3が最も短く、結晶軸を配向しなかった試料#1が最も長いこと、すなわち、結晶軸を一次元に配向した試料#3が最も水素吸蔵速度が高く、結晶軸を二次元に配向した試料#2も、結晶軸を配向しなかった試料#1に比して、水素吸蔵速度が大幅に改善されることがわかった。

【0050】実施例2

次のようにして、アルカリ蓄電池を作製した。

【0051】<正極の作製>平均粒径 $30\mu\text{m}$ の球状水酸化ニッケル10g、水酸化コバルト1gに対して、カルボキシメチルセルロース3重量%を加え、水で混練することにより、ペーストを調製した。このペーストを空孔率95%の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥、加圧した後、打ち抜いて、直径20mm、厚さ0.7mmの正極を作製した。

【0052】<負極の作製>実施例1にしたがって、試料#3を調製し、50気圧で、水素を吸蔵させた水素吸蔵炭素質材料にカルボキシメチルセルロース5%と水と

を加え、混練したペーストを調製し、このペーストを空孔率95%の発泡式ニッケル多孔体に充填し、乾燥及び加圧したのち、打ち抜いて、直径20mm、厚さ0.5mmの負極を作製した。

【0053】<アルカリ蓄電池>次に、上述のように作製した正極および負極を用い、7Nの水酸化カリウム水溶液を電解液として、図3に概略的に示されるアルカリ蓄電池 (二次電池) を作製した。

【0054】なお、このアルカリ電池は、電池容器20に正極1と負極2とが電解液21を挟んで内蔵され、それぞれの極から、正極リード3と負極リード6とが電池容器20の外部へ取り出されている。

【0055】<充放電性能>このようにして作製したアルカリ蓄電池につき、0.1C、上限1.4V、下限0.8Vで、充放電試験を行った。そのサイクル特性を図4に示す。

【0056】図4から明らかなように、電池構造的な理由から、サイクル寿命は十分とはいえないものの、基本的な充放電性能を確認することができた。

実施例3

次のようにして、水素-空気電池を作製した。

【0057】<空気極の作製>実施例1にしたがって、試料#3を調製し、50気圧で、水素を吸蔵させて、水素吸蔵炭素質材料を得た。こうして得られた水素吸蔵炭素質材料と、パーフルオロスルホン酸からなる高分子電解質のアルコール溶液とを、n-酢酸ブチル中に分散させて、触媒層スラリーを調製した。

【0058】一方、厚み $250\mu\text{m}$ のカーボン不織布をフッ素系撈水剤のエマルジョン液に浸漬し、乾燥したのち、400℃に加熱することにより、カーボン不織布に撈水処理を施した。続いて、このカーボン不織布を $4\text{cm} \times 4\text{cm}$ に切断し、その一方の面に上述のようにして調製した触媒層スラリーを塗布した。

【0059】<空気極と高分子電解質膜との接合>触媒層を塗布したカーボン不織布の塗布面に、厚み $50\mu\text{m}$ のパーフルオロスルホン酸からなる高分子電解質膜を接合し、しかるのちに、乾燥した。

【0060】<水素極の作製>空気極の作製に用いたのと同じ水素吸蔵炭素質材料にカルボキシメチルセルロース5%と水とを加えてペーストを調製し、このペーストを空孔率95%の発泡式ニッケル多孔体に充填、乾燥したのち、加圧し、 $4\text{cm} \times 4\text{cm}$ に切断して、厚み0.5mmの水素極を作製した。

【0061】<水素-空気電池の作製>上述のようにして得た空気極とパーフルオロスルホン酸高分子電解質膜との接合体に、高分子電解質膜の中にして、水素極を重ね合わせ、その両面を厚み3mmのテフロン (登録商標) 板でしっかり挟み込んで、ボルトにより固定した。なお、空気極側に配置したテフロン板には、予め直径1.5mmの多数の孔が設けられ、電極に空気がスムー

ズに供給されるようにしてある。

【0062】こうして組み立てられた水素-空気電池の概略的構造を図5に示す。

【0063】図5に示されるように、こうして作製された水素-空気電池は、高分子電解質膜30を中にして、水素極31と空気極32とが対向して配置され、これらの外側を、テフロン板33と、多数の空気孔34を設けたテフロン板35とで挟み込み、全体をボルト36、36により固定したもので、各極から外部に水素極リード37、空気極リード38が、それぞれ取り出されている。

【0064】＜水素-空気電池の放電特性＞次に、この水素-空気電池の放電特性を調べた。

【0065】まず、充電方向に電流密度1mA/cm²で通電し、水素極に水素を吸蔵させたのち、電流密度1mA/cm²で放電させた。その結果、図6に示すような放電特性が得られ、水素-空気電池として機能することが確認された。

【0066】さらに、電池を組み立てる前に、あらかじめ、水素極に、圧力100kg/cm²で水素を吸蔵させておき、これを、上述のようにして得た空気極とパーフルオロスルホン酸高分子電解質膜との接合体に重ね合わせて、水素-空気電池を組み立て、得られた電池について、電流密度1mA/cm²で、放電特性を測定したところ、図7に示すような放電特性が得られ、この場合も水素-空気電池として機能することが確認できた。

【0067】本発明は、以上の実施態様および実施例に限定されることなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

【0068】たとえば、前記実施態様においては、水素吸蔵用炭素質材料および水素吸蔵炭素質材料を用いた燃料電池につき説明を加えたが、本発明にかかる水素吸蔵用炭素質材料および水素吸蔵炭素質材料は、燃料電池にかぎらず、アルカリ蓄電池、水素-空気電池などの他の電池はもちろん、水素を貯蔵するため用途に広く用いることができる。

【0069】また、前記実施例においては、炭素質材料として、アーク放電によって生成されたカーボンナノチューブが用いられているが、本発明においては、異方性の高い炭素質材料であれば、いかなる炭素質材料を用いることができ、カーボンナノチューブに限らず、カーボンナノファイバー、グラファイトなどの異方性の高い炭素質材料は、本発明の炭素質材料として、好ましく使用することができる。

【0070】さらに、前記実施例においては、ローリング処理によって、カーボンナノチューブの結晶軸を一次元に配向させているが、炭素質材料の結晶軸を配向させる方法は、ローリング処理に限定されるものではなく、任意の配向方法を選択して使用することができる。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、水素を効率的に吸蔵させることができ、軽量で、繰り返し使用することができ、安全で、資源的、環境的な問題を生じさせる虞のない水素吸蔵用炭素質材料およびその製造方法、水素吸蔵炭素質材料およびその製造方法、水素吸蔵炭素質材料を用いた電池ならびに水素吸蔵炭素質材料を用いた燃料電池を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の好ましい実施態様にかかる燃料電池の概略的構成を示す図面である。

【図2】図2は、実施例1における容器内の水素ガス圧力変化と時間の関係を示すグラフである。

【図3】図3は、実施例2において作製したアルカリ蓄電池（二次電池）の概略的構成を示す図面である。

【図4】図4は、実施例2において作製したアルカリ蓄電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図5】図5は、実施例3において作製した水素-空気電池の概略的構成を示す図面である。

【図6】図6は、実施例3において作製した水素-空気電池の放電特性を示すグラフである。

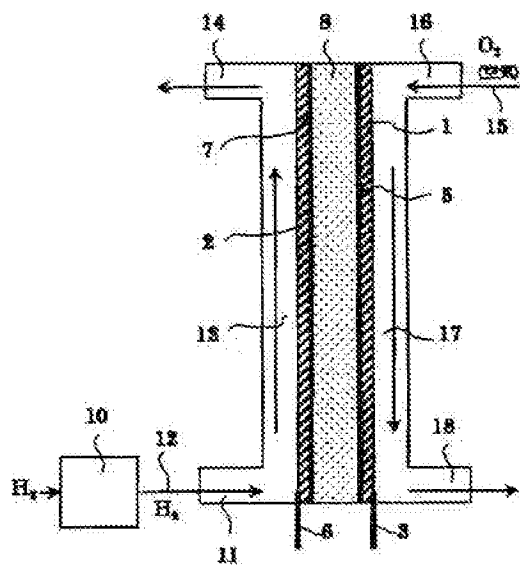
【図7】図7は、実施例3において作製した水素-空気電池の放電特性を示すグラフである。

【符号の説明】

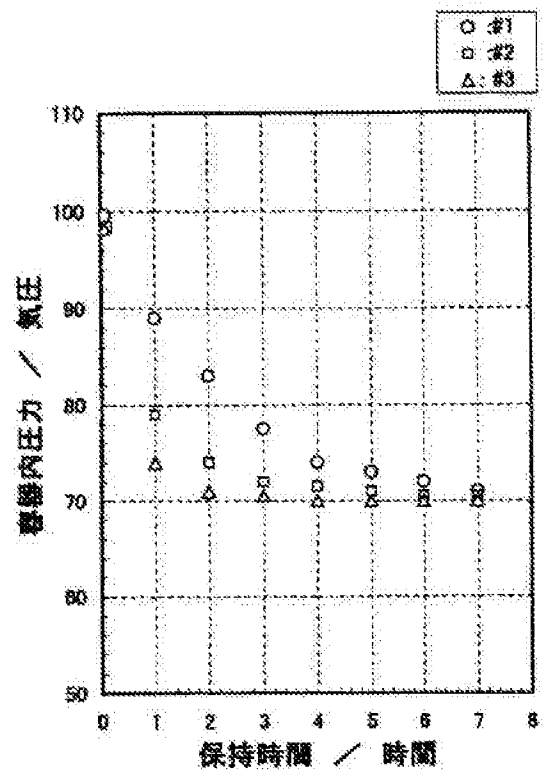
- 1 正極
- 2 負極
- 3 正極リード
- 5 触媒
- 6 負極リード
- 7 触媒
- 8 プロトン伝導体部
- 10 水素供給源
- 11 導入口
- 12 水素
- 13 流路
- 14 排出口
- 15 空気
- 16 導入口
- 17 流路
- 18 排出口
- 20 電池容器
- 21 電解液
- 30 高分子電解質膜
- 31 水素極
- 32 空気極
- 33 テフロン板
- 34 空気孔
- 35 テフロン板
- 36 ボルト
- 37 水素極リード

3.8 空気極リード

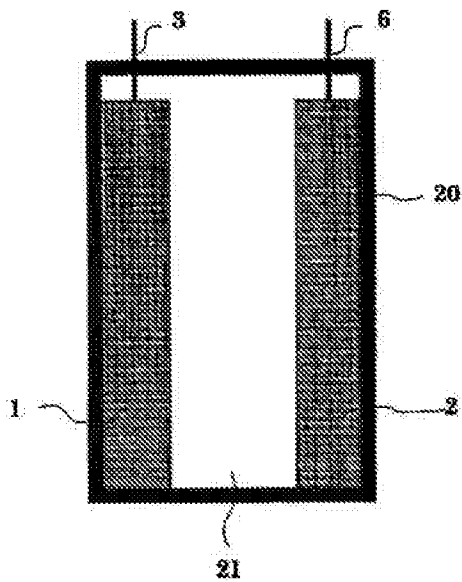
【図1】



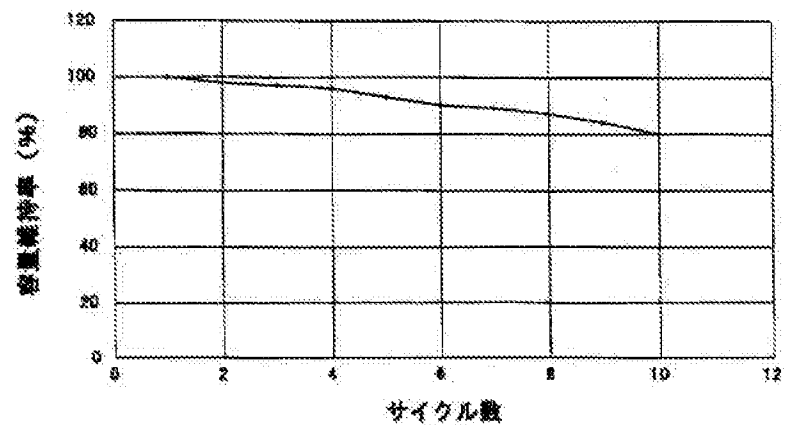
【図2】



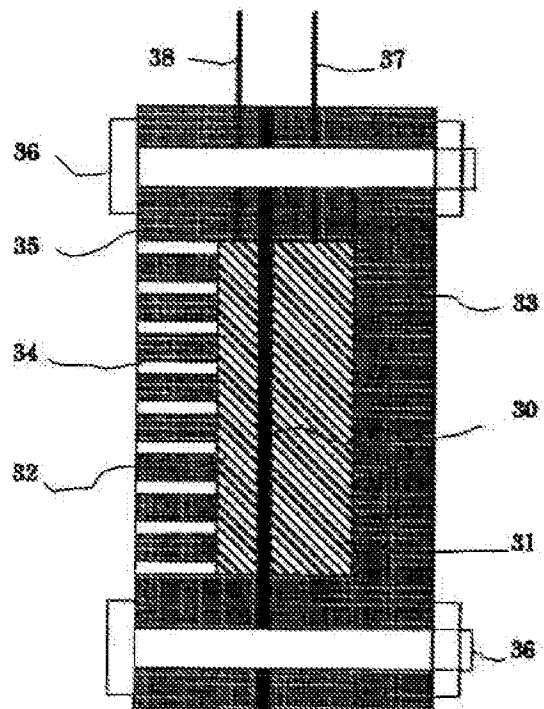
【図3】



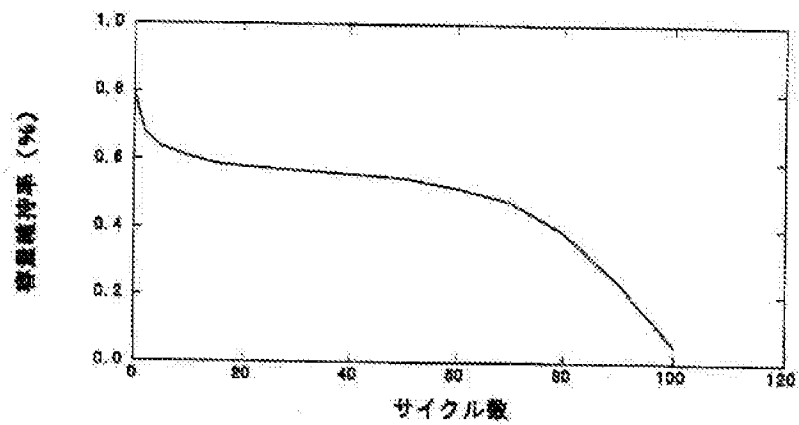
【図4】



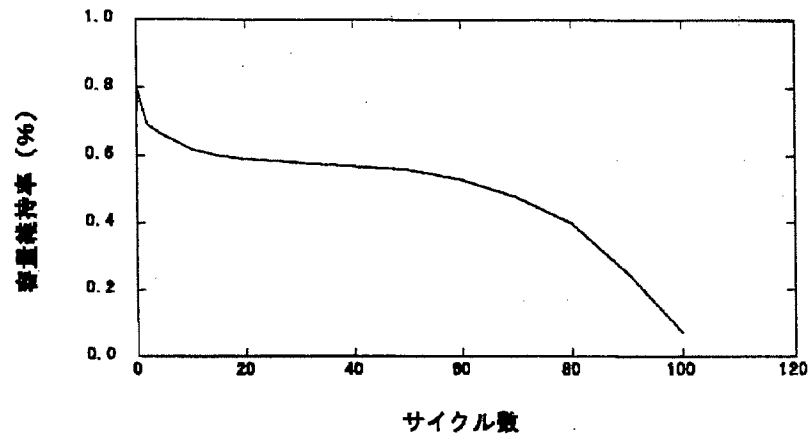
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02 Z 5 H 0 3 2
	4/24		4/24 Z 5 H 0 5 0
	4/38		4/38 Z
	8/04		8/04 J
	10/30		10/30 Z
	12/08		12/08 S
			K

(72)発明者 梶浦 尚志
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
 ー株式会社内
 (72)発明者 根岸 英輔
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
 ー株式会社内
 (72)発明者 阿多 誠文
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
 ー株式会社内

Fターム(参考) 4G040 AA01 AA32
 4G046 CA00 CB08 CC10 EA05 EB00
 EC05
 4G066 AA04B AA47D BA05 BA31
 CA38 DA05 FA11 FA40 GA14
 5H027 AA02 BA13
 5H028 AA05 BB00 EE01
 5H032 AA00 AS00 AS12 BB10 CC02
 CC11 CC17
 5H050 AA15 AA17 BA14 BA20 CA03
 CA14 CB07 CB08 EA02 EA03
 EA05 EA25 FA19